

تصفیه پساب‌های صنعتی آلوده به آمونیاک با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه پلی‌یورتان استری

هادی جمشیدی

گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، صندوق پستی ۷۱۹۹۳-۱

شادی حسن آجیلی*

بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز

سید محمودرضا حجتی

گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، صندوق پستی ۷۱۹۹۳-۱

چکیده: غشاهای زمینه آمیخته تشکیل شده از زمینه پلیمری و ذرات معدنی پراکنده در اندازه‌های نانو، نوع تازه‌ای از غشاها هستند که برای از بین بردن محدودیت غشاهای پلیمری توسعه داده شده‌اند. در این پژوهش غشاهای زمینه آمیخته پلی‌یورتان استری بر پایه پلی‌کاپرولاکتون (PCL) دارای ۳ درصد وزنی نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای فلئوئوره با روش قالب‌گیری حلال تهیه شدند. غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده توسط روش‌های گوناگون مانند FT-IR، DSC و TGA مورد شناسایی قرار گرفتند. ویژگی‌های جداسازی غشاهای تهیه شده بر روی پساب مجتمع پتروشیمی شیراز به وسیله سامانه اسمز وارون آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده از غشاهای پلی‌یورتان/سیلیکا نشان داد که غشای دارای نانوذره‌های سیلیکای فلئوئوره نسبت به سیلیکا اصلاح نشده بازدهی مناسب‌تری برای پس‌دهی آمونیاک از پساب موردنظر به میزان ۶۲ درصد در فشار ۱۰ بار داشت. افزایش فشار عملیاتی تا ۲۰ بار باعث افزایش میزان شار عبوری از غشاها شد اما بازدهی را تا حد چشمگیری کاهش داد.

واژه‌های کلیدی: جداسازی؛ غشا؛ زمینه آمیخته؛ پلی‌یورتان؛ سیلیکا.

KEYWORDS: Separation; Mixed matrix membrane; Polyurethane; Silica.

مقدمه

با توجه به بحران جهانی آب و کمبود آب در کشور، تصفیه این پساب‌ها برای استفاده‌ی دوباره از آب و جلوگیری از آلودگی سایر آب‌ها بسیار مهم است که در این راستا می‌توان از فناوری غشایی استفاده کرد.

در مجتمع پتروشیمی شیراز در هر ساعت حدود ۱۰ تن آب مقطر به علت آلوده شدن به آمونیاک از سامانه تخلیه شده و آب جدید جایگزین می‌شود افزون بر این که این مساله بسیار هزینه بر است باعث آلودگی محیط زیست و آب‌های سطحی می‌شود.

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: ajili@shirazu.ac.ir

سوکسی و همکاران به وسیله غشاهای ترافیلتراسیون (UF) و انتخاب حلال مناسب الکل - آب با غلظت ۶۰ درصد توانستند پلی فنل تولید شده در پسماند میوه‌های گرمسیری را جداسازی کنند. سایر غلظت‌های حلال عملکرد ضعیف‌تری داشتند. پلی فنل از آنتی‌اکسیدان‌های بسیار کاربردی می‌باشد [۹].

لاتریوک و همکاران توانستند با استفاده از غشا لیاف توخالی از جنس پلی‌پروپیلن، آمونیاک موجود در آب را در pH خنثی از غلظت حدود ۷ گرم بر لیتر به نزدیک ۱ گرم بر لیتر برسانند و راندمان ۷۰ درصدی را داشته باشند [۱۰].

فیلیپ و همکاران توانستند با استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون پلی‌امیدی و سامانه اسمز معکوس در فشار 16bar و دمای محیط، آمونیاک موجود در سامانه‌های آبزی‌پروری با غلظت حدود ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر را با راندمان ۷۵ درصد جداسازی نمایند. افزایش آمونیاک در آب سمیت بالایی بر روی آبزیان دارد و باید به طور دایم میزان آمونیاک موجود در آب کنترل شود [۱۱].

پلی‌یورتان‌ها با مشخصات شیمیایی دلخواه و میکروساختارهای متفاوت می‌توانند گزینه مناسبی در ساخت غشاهای پلیمری باشند. پلی‌یورتان‌ها موادی هستند که از قطعه‌های (۱) سخت یورتان / اوره و بخش‌های نرم پلی‌اتر / پلی‌استر تشکیل شده‌اند. قطعه‌های سخت آن از واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با دی‌ال / دی‌آمین و بخش‌های نرم آن شامل یک ماکرومولکول اتری یا استری با وزن مولکولی بالا می‌باشد. تنوع در مواد اولیه پلی‌یورتان ساختارهای متنوع با خواص متفاوتی را فراهم می‌کند. وجود گروه‌های به شدت قطبی و بازی یورتانی در کنار بخش‌های نرم با قطبیت‌های گوناگون از نوع استری (قطبی) یا اتری (کمتر قطبی) در ساختار باعث شده است که گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای غشایی باشد [۱۳، ۱۲]. یکی از مهم‌ترین روش‌های عملی برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری ترکیب مواد غیرآلی با غشا پلیمری است. نتیجه آن ظهور غشاهای بستر آمیخته^(۲) و نانوکامپوزیتی است که دستیابی به مشخصه‌های عملیاتی بهتر از جمله گزینش پذیری بالاتر و مقاومت به فشار را فراهم می‌نمایند.

نانوذره سیلیکا فلئوئوره که در این پژوهش استفاده شده است به دلیل داشتن پیوندهای C-F بر روی سطحش، آبگریز بوده و انتظار می‌رود با افزودن به غشا پلی‌یورتان باعث افزایش خاصیت آب‌گریزی آن شود [۱۴].

استفاده از جداسازی غشایی امروزه در صنایع شیمیایی جایگاه خاصی در فرآیندهایی چون اسمز معکوس، جداسازی گازی، صنایع دارورسانی، دیالیز و غیره دارد [۳-۱]. ویژگی اساسی غشا کنترل نرخ تراوایی مواد شیمیایی است. غشاها با توجه کاربردهایی که دارند هدف خاصی را دنبال می‌کنند. در کاربردهای جداسازی هدف این است که یک جزء از مخلوط، آزادانه از غشا عبور کند در حالی که از عبور سایر اجزاء جلوگیری می‌کند. در این پژوهش به یکی از مهم‌ترین کاربردهای فرایندهای غشایی که جداسازی توسط سامانه اسمز معکوس است پرداخته شده و ویژگی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. بهبود عملکرد و افزایش راندمان غشا در موارد کاربردی آن‌ها، تأثیر مستقیم بر اقتصاد فرایند دارد. بنابراین شناسایی عامل‌های تأثیرگذار بر بهبود توانمندی غشاء در جداسازی توسط اسمز معکوس از نیازهای دستیابی به این هدف‌ها است [۴].

آمیزه کردن پلیمرهای گوناگون برای ساخت غشاهایی با ویژگی‌های برتر نسبت به اجزای خالص اولیه آمیزه به منظور افزایش راندمان جداسازی همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. بازده جداسازی غشاهای آمیزه‌ای به طور عمده به ترکیب درصد، خواص انتقال و ریزساختار فازها مرتبط می‌باشد.

در غشاهای آمیزه‌ای همگن، تراوایی تحت تأثیر برهمکنش بین اجزای سازنده آمیزه می‌باشد، در حالی که در غشاهای آمیزه‌ای ناهمگن، پدیده‌های بین سطحی و لاستیکی و یا شیشه‌ای بودن اجزای آمیزه تأثیر به‌سزایی بر تراوایی غشاهای آمیزه‌ای دارد. در سامانه آمیزه‌ای ناهمگن، جدایش فازها در مقیاس ریز یا درشت ممکن است رخ دهد. میزان ناهمگنی و روش ساخت غشا می‌تواند بر خواص انتقال‌پذیری غشای نهایی تأثیرگذار باشد [۵، ۶].

جداسازی توسط فناوری غشایی راندمان بالایی دارد و نسبت به روش‌های سنتی پیشین از مواد شیمیایی بسیار کمتر استفاده می‌شود و حتی در بسیاری موارد از هیچ‌گونه ماده شیمیایی استفاده نمی‌شود. مطالعات نشان می‌دهد افزودن بر اختلاط پلیمرهای آلی، اختلاط پلیمرهای آلی و غیرآلی و همچنین افزودن پرکننده‌های غیرآلی، عملکرد غشا را می‌تواند بهبود بخشد [۷].

فلاح‌زاده و همکاران توانستند توسط غشای نانوساختار لیاف توخالی پلی‌اترسولفون در حالت بهینه عملیاتی یعنی فشار 1bar، سرعت جریان پایین و غلظت پایین خوراک، گازوئیل موجود در پساب‌های صنعتی را به طور کامل جدا کنند ولی افزایش فشار، سرعت جریان و غلظت خوراک راندمان پایین تری داشت [۸].

(۱) Segments

(۲) Mixed Matrix



شکل ۱- تصویری از راکتور آزمایشگاهی مورد استفاده در تهیه پلی‌یورتان.

روش تهیه پلی‌یورتان استری بر پایه پلی‌کاپرولاکتون

پلی‌یورتان‌ها از روش دو مرحله‌ای تهیه شدند. در روش تهیه دو مرحله‌ای ابتدا دی‌ایزوسیانات به همراه پلی‌ال وارد ظرف واکنش شده و واکنش تا اتمام دی‌ایزوسیانات پیش می‌رود. در این مرحله یک پیش‌پلیمر با وزن مولکولی بالا تهیه می‌شود. این پیش‌پلیمر خواص مکانیکی مناسبی ندارد، از این جهت در مرحله دوم واکنش، پیش‌پلیمر تهیه شده با زنجیرافزا وارد ظرف واکنش شده و با گسترده شدن زنجیره، پلی‌یورتان با ویژگی‌های و وزن مولکولی مناسب تولید خواهد شد [۱۵].

واکنش تهیه پلی‌یورتان به رطوبت بسیار حساس است بنابراین مواد اولیه مورد استفاده در تهیه باید پیش از استفاده به‌طور کامل خشک شوند. بدین منظور تمام پلی‌ال‌ها پیش از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در آن خلاء و در دمای ۸۵ درجه سلسیوس خشک شدند. (۴و۱) بوتان دی‌ال که به صورت مایع است توسط غربال مولکولی^(۲) با اندازه ۴ انگستریم خشک شد و دی‌ایزوسیانات‌های مورد استفاده بدون هیچ نوع آماده‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. در تهیه پلی‌یورتان‌های بر پایه PCL، واکنش پلیمرشدن به صورت توده‌ای^(۳) انجام پذیرفت. واکنش پلیمرشدن دو مرحله‌ای

در این پژوهش از نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان بر پایه پلی‌کاپرولاکتون و نانوذرات معدنی سیلیکا و سیلیکای فلئوره برای تصفیه پساب آلوده به آمونیاک در مجتمع پتروشیمی شیراز به روش اسمز معکوس استفاده شده است. همچنین غشاهای آماده شده با آزمون‌های گوناگون مانند FT-IR، DSC و TGA مطالعه شد و اثر نوع نانوذره و فشار عملیاتی بر بازدهی جداسازی بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

پلی‌کاپرولاکتون (Mw= 2000 g/mol) به عنوان پلی‌ال، ۴و۱ بوتان دی‌ال به عنوان زنجیرافزا، ایزوفرن دی‌ایزوسیانات^(۱) (IPDI) به عنوان بخش سخت زنجیر پلی‌یورتان، دی-متیل‌فرامید به عنوان حلال و دی‌بوتیل تین دی‌لورات به عنوان کاتالیست از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. سیلیکای اصلاح نشده به عنوان نانوذره معدنی در غشا نانوکامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفت و از شرکت سیگما-آلد ریچ تهیه شد. نانوذره سیلیکای اصلاح شده بر پایه سیلیکای فلئوره مطابق با روش ارائه شده در پژوهش‌های پیشین تهیه شد [۱۴].

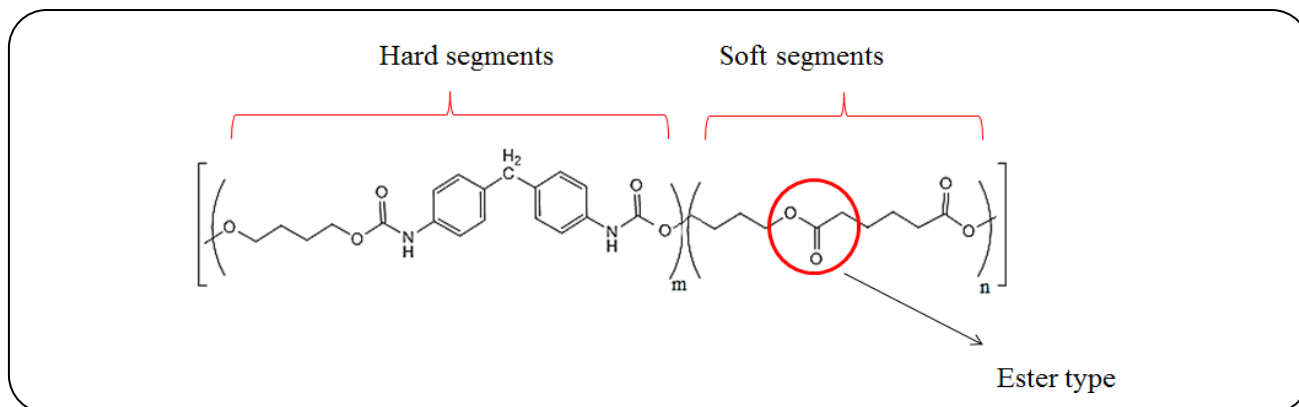
واکنش پلیمرشدن پلی‌یورتان در یک راکتور شیشه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری با درپوش تفلونی (با ۳ ورودی) انجام شد. به منظور اطمینان از خشک بودن راکتور، پیش از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس قرار گرفت. یکی از ورودی‌های راکتور برای ورود میله همزن، یکی دیگر برای ورود نیتروژن خشک و دیگری برای ورود مواد اولیه استفاده شد. از همزن مکانیکی ساخت شرکت هایدولف (آلمان) استفاده شد. پره همزن از نوع لنگری بوده که امکان اختلاط مناسب مواد اولیه و پلیمر تولیدی را در هنگام واکنش فراهم می‌کرد.

گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد (شرکت اردستان گاز- ایران- اصفهان) ابتدا از یک بستر سولفوریک اسید غلیظ عبور داده شده و پس از گذشتن از یک بستر سیلیکاژل به منظور اطمینان از نبود رطوبت در جریان گاز به راکتور وارد می‌شد. مواد اولیه توسط یک پیپت و از ورودی تعبیه شده در درب راکتور، به محیط واکنش افزوده می‌شد. برای اطمینان از رسیدن به دمای مورد نیاز برای انجام واکنش از یک حمام روغن سیلیکون استفاده شد. شکل ۱ سامانه و تجهیزات مورد استفاده در سنتز پلی‌یورتان را نشان می‌دهد.

(۱) Isophorone Diisocyanate

(۲) Molecular Sieve

(۳) Bulk



شکل ۲- ساختار شیمیایی پلی یورتان استری بر پایه پلی کاپرولاکتون.

پس از عبور از یک صافی آماده ریخته گری و ساخت غشا به روش جدایی فازی گرمایی می‌شدند [۱۶]. برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی شامل نانوذرات سیلیکا و سیلیکای فلوئوره (شکل ۳) پیش از این که محلول از صافی عبور داده می‌شد، نانوذره با درصد وزنی مشخص به محلول افزوده شده، تحت اختلاط قرار می‌گرفتند تا محلولی همگن ایجاد شود.

برای تهیه غشای پلیمری با ضخامت دلخواه (۶۰-۴۰ میکرومتر) از فیلم کش فولاد ضدزنگ با تیغه قابل تنظیم ساخت شرکت پیشتاز پلیمر سپاهان - اصفهان استفاده شد. پس از این که محلول پلیمری به دست آمد، توسط فیلم کش روی سطح ورقه‌ای از پلی استر با خلل و فرج بزرگ کشیده شد و در درون آن در دمای ۹۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک و آماده شود. پلی استر به عنوان لایه محافظ استفاده می‌شود تا مقاومت مکانیکی لازم برای تحمل فشار فراهم شود. اندازه تخلخل لایه محافظ پلی استر به اندازه‌ای است که مقاومتی در برابر شار عبوری از غشا ایجاد نمی‌کند.

ویژگی‌های غشای ساخته شده توسط آزمون‌های گوناگونی بررسی شد، آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ (ATR - FT-IR) روش مناسبی برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در غشا است. نتایج ATR- FT-IR می‌تواند تغییرات در گروه‌های عاملی و عناصر در غشا را وقتی به آنها نانوذرات سیلیکا و سیلیکای فلوئوره افزوده می‌شود را دید و بررسی نمود. این فناوری همچنین برای اختلاط پلیمر و چسبندگی نانوذرها به ساختار پلیمر با اهمیت است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) خاصیت‌های شکلی و ریخت‌شناسی غشاهای زمینه آمیخته با استفاده از میکروسکوپ الکترونی به دست می‌آیند. تصویرهایی از سطح رویه و مقطع شکست غشا دارای نانوذرها سیلیکا تهیه شده‌اند. غشاها در نیتروژن مایع

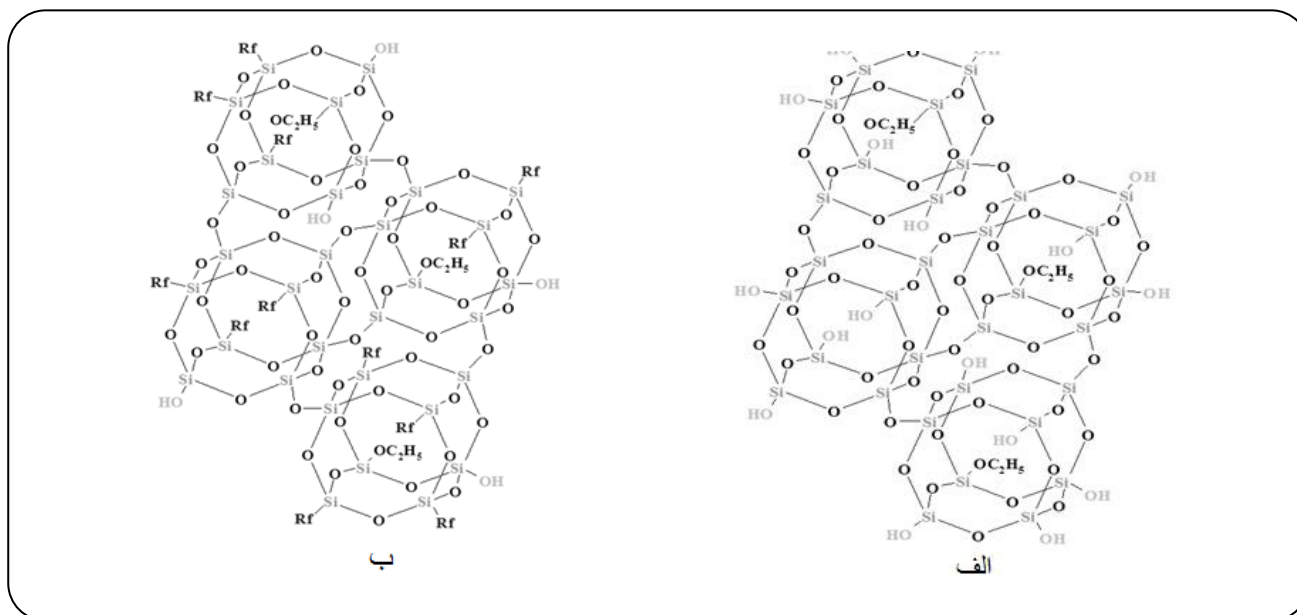
با ورود پلی‌ال خشک به مقدار معین به داخل ظرف واکنش شروع شد. به منظور هم‌دم شدن پلی‌ال با دمای انجام واکنش، راکتور به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰-۸۵ درجه سلسیوس در حمام روغن سیلیکون قرار داده شده و همراه با عبور مداوم گاز نیتروژن به هم‌زده شد. سپس دی‌ایزوسیانات به صورت قطره‌ای و به آرامی به محیط واکنش افزوده شد.

از کاتالیست دی‌بوتیل تین دی لورات (DBTDL) پس از افزودن دی‌ایزوسیانات، برای تکمیل واکنش و سرعت بخشیدن به انجام واکنش، استفاده شد. واکنش مرحله اول به مدت ۲/۵ ساعت با واکنش دی‌ایزوسیانات با پلی‌ال برای تهیه پیش‌پلیمر ادامه یافت. پس از پایان واکنش مرحله اول و تهیه یک فراورده‌ای گرانبه با افزودن زنجیرافزا به محیط، واکنش دوم (واکنش زنجیرافزایی) انجام پذیرفت.

در این مرحله زنجیرافزا (۱۴۰- بوتان دی‌ال) به صورت مستقیم وارد ظرف واکنش شد. پس از اختلاط شدید به مدت نیم ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، فراورده از ظرف واکنش خارج شد و به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۹۵ درجه سلسیوس به منظور اطمینان از تکمیل واکنش قرار گرفت. تمام پلیمرها با نسبت مولی (پلی‌ال/دی‌ایزوسیانات/ زنجیرافزا) به ترتیب برابر (۳/۴/۱) تهیه شدند. ساختار شیمیایی پلی یورتان استری بر پایه پلی کاپرولاکتون که برای این منظور سنتز شده است در شکل ۲ نشان داده شده است.

روش ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی پلی یورتان بر پایه پلی کاپرولاکتون

ابتدا پلی یورتان‌های تهیه شده در حلال DMF با غلظت ۱۰ درصد وزنی در دمای ۵۰ °C حل شدند. سپس محلول به دست آمده



شکل ۳- ساختار شیمیایی نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده (الف) و سیلیکای فلئوره (ب).

مورد بررسی قرار گرفت. ضخامت غشاهای ساخته شده حدود ۵۰ میکرومتر و مساحت مؤثر غشاها حدود ۴۰ سانتی‌مترمربع بود. میزان آمونیاک موجود در آب در تمام مرحله‌های آزمایش در شرکت آب و فاضلاب شیراز توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر HACH مدل DR5000 ساخت کشور آمریکا اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

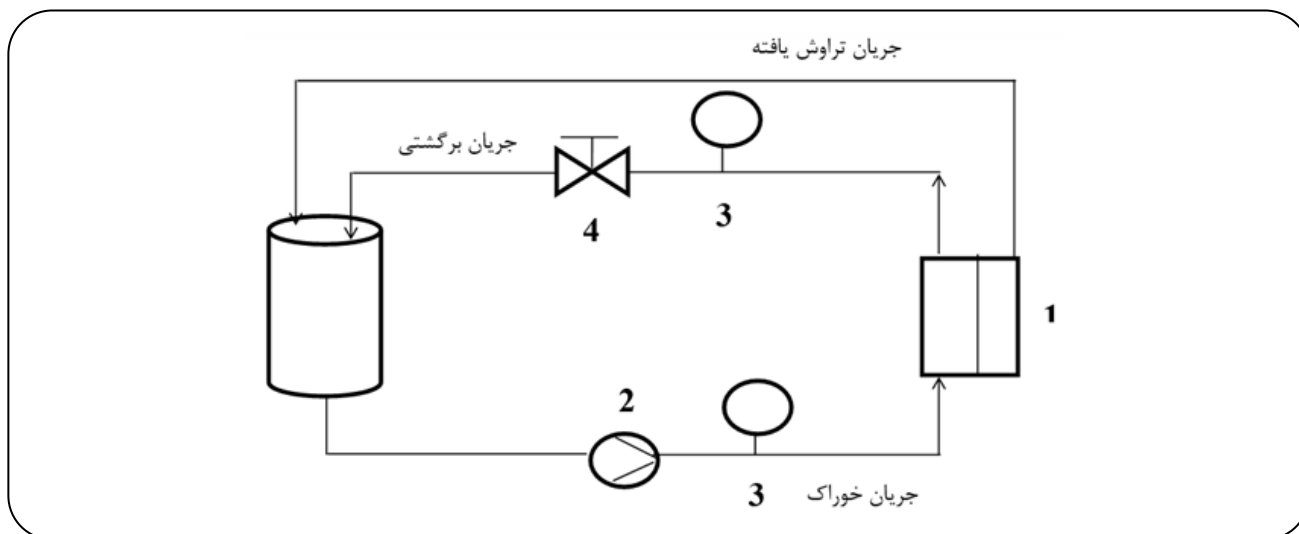
شناسایی غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده

نتیجه‌های آزمون پرتوسنج فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR) آنالیز FT-IR نشان دهنده‌ی ماهیت غشاهای ساخته شده است. طیف FT-IR غشاهای پلی‌یورتان ساخته شده را در شکل ۵ نشان داده شده است. ساختار پلی‌یورتان شامل حلقه‌های بنزنی و باندهای اتری و استری است. پیک‌های بین 1400 cm^{-1} تا 1600 cm^{-1} مرتبط به ساختار آروماتیکی است. شبکه‌های سیلیکاتی در بازه‌ی 1300 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} طیف جذب دارند و این بازه گسترده به علت همپوشانی با پیک‌های فاز زمینه (پلی‌یورتان) به سختی تمیز داده می‌شود. بیش‌تر این طیف در محدوده 993 cm^{-1} تا 965 cm^{-1} قرار دارند [۱۷، ۱۴].

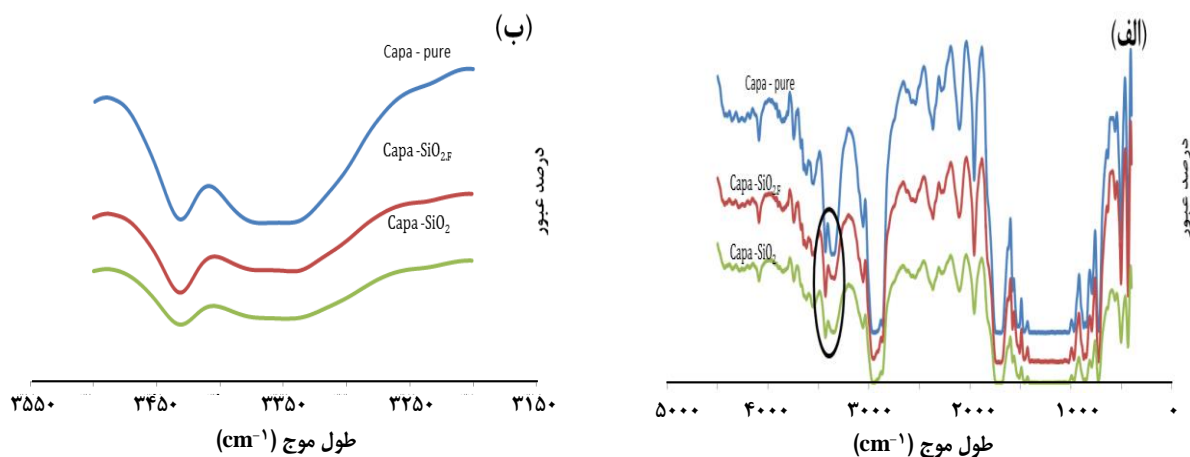
پیک دیده شده در محدوده 3366 cm^{-1} مربوط به N-H پیوندی گروه یورتان است و همچنین پیک‌های حدود 3450 cm^{-1} مربوط به N-H آزاد گروه یورتان است که در شکل ۵ قسمت (ب)

شکسته شده و با لایه نازکی از طلا پوشش داده می‌شود. آنالیز توزین گرمایی یا TGA ساده‌ترین روش آنالیز گرمایی است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. این روش زمانی که ماده در خلال گرمایش تجزیه شده و یا محیط گازی اطراف خود واکنش می‌دهد، اطلاعات مفیدی فراهم می‌کند. به این منظور از دستگاه گرما وزن سنجی ساخت شرکت Mettler Toledo با سرعت افزایش دمای ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه استفاده شد.

آنالیز زاویه تماس (CA) توسط دستگاهی ساخت شرکت Dataphysics مدل OCA 15 plus در پژوهشگاه پلیمر ایران انجام شد، با استفاده از سامانه اندازه‌گیری زاویه تماس می‌توان میزان آب‌دوستی، آب‌گریزی، اثرهای فوتوکاتالیستی و ویژگی‌های خود تمیز شونده‌ی سطح را بررسی نمود. اندازه‌گیری زاویه تماس تنها با قطره آب (با حجم ۴ میکرولیتر) توسط سامانه‌ای مجهز به یک دوربین CCD با قابلیت عکس‌برداری و فیلم‌برداری از قطره و دارای نرم‌افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح مورد نظر انجام شد. به منظور بررسی میزان جداسازی آمونیاک غشاهای ساخته شده از سامانه اسمز معکوس آزمایشگاهی ساخته شده استفاده شد که شمای کلی این دستگاه در شکل ۴ نشان داده شده است، غشاها توسط این سامانه در فشار ۱۰ و ۲۰ بار (bar) در دمای ۲۲ درجه سلسیوس به وسیله پساب تهیه شده از واحد آمونیاک مجتمع پتروشیمی شیراز



شکل ۴- شمایی کلی از سامانه ارزیابی غشا. (۱) سل غشایی (۲) پمپ (۳) مانومتر (۴) شیر تنظیم فشار (valve).



شکل ۵- طیف FT-IR غشاهای ساخته شده. (الف) طیف FT-IR غشاهای ساخته شده از طول موج صفر تا ۴۵۰۰. (ب) طیف FT-IR غشاهای ساخته شده از طول موج ۳۲۰۰ تا ۳۵۰۰.

شکل ۶ پیک ایجاد شده در هر سه غشا ساخته شده در بازه‌ای دمایی ۵۰ تا ۷۰ درجه‌ی سلسیوس مربوط به تبخیر حلال و همچنین آب جذب شده توسط پلیمر است. پیک ایجاد شده در غشای پلی‌پورتان خالص در دمای ۳۵۰ °C مربوط به تخریب حرارتی زنجیره‌های پلیمر است. با افزودن نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده به پلیمر پیک تخریب ساختار پلیمر به ۳۶۴°C رسید که نسبت به غشای پلیمر خالص حدود ۱۴ درجه سلسیوس افزایش داشته است. افزودن نانوذره‌های سیلیکای فلئوره به پلیمر خالص، پیک تخریب ساختار پلیمر را به ۳۷۱ °C رساند که نسبت به پلیمر خالص حدود ۲۱ درجه سلسیوس و نسبت به سیلیکای اصلاح نشده ۷ درجه سلسیوس افزایش یافته است.

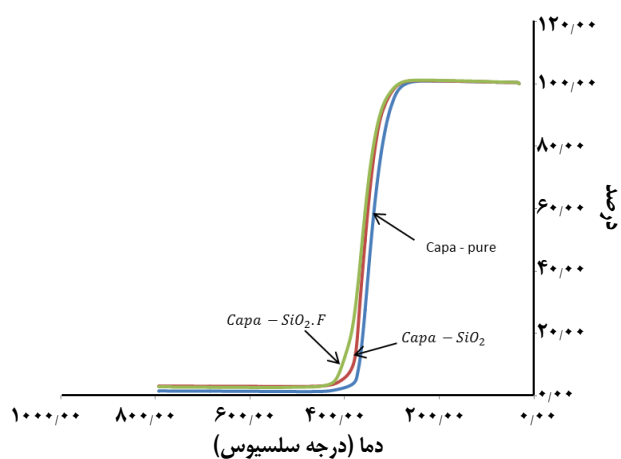
به طور کامل مشخص است. با افزودن نانوذره‌های سیلیکا و سیلیکای فلئوره به ساختار غشا شدت پیک‌های آزاد N-H به نوع پیوندی آن بیشتر شده است که این مسئله باعث سازگاری بیشتر فاز نرم و سخت پلی‌پورتان در حضور نانوذره‌ها و کوچک‌تر شدن بخش‌های سخت در فاز زمینه می‌شود.

نتیجه‌های آنالیز TGA و DSC

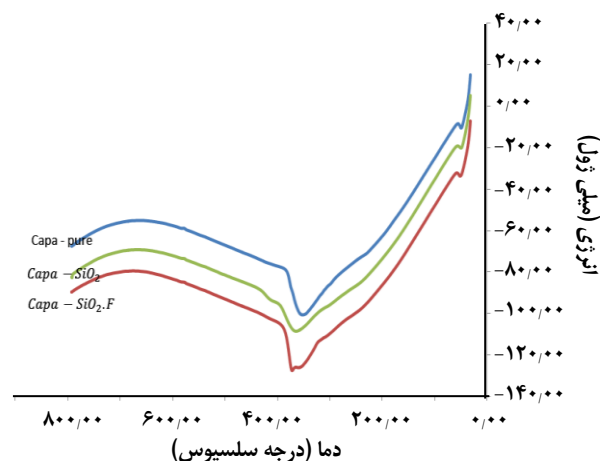
آنالیز TGA و DSC برای نمونه‌های ساخته شده از دمای محیط تا ۸۰۰°C با سرعت افزودن دمای ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در حضور گاز نیتروژن انجام شده است. شکل ۶ نتیجه‌های آنالیز DSC برای غشاهای ساخته شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱- دمای تخریب غشاهای گوناگون با توجه به آنالیز DSC.

نوع غشاء	دمای پیک تخریب (°C)	دمای شروع پیک تخریب (°C)	دمای پایان پیک تخریب (°C)
Capa-pure	۳۵۰	۲۷۱	۳۸۱
Capa-SiO _۲	۳۶۴	۲۸۲	۴۰۵
Capa-SiO _۲ -F	۳۷۱	۳۰۵	۳۸۶



شکل ۷- نمودار آنالیز تخریب حرارتی با دستگاه TGA.



شکل ۶- نتایج آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی.

پلیمر در دمای بالاتری (حدود ۳۴۰ °C) اتفاق می‌افتد که این پدیده به علت پایداری گرمایی نانوذره‌های سیلیکای اصلاح شده و سیلیکای فلئوره و همچنین برهم‌کنش میان نانوذرات و زمینه پلیمری است. در دمای بالاتر از ۵۰۰ °C درصد خاکستر به جا مانده ثابت است که نشان‌دهنده تخریب کامل مواد آلی موجود در ساختار نانوکامپوزیت‌ها است.

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز CA

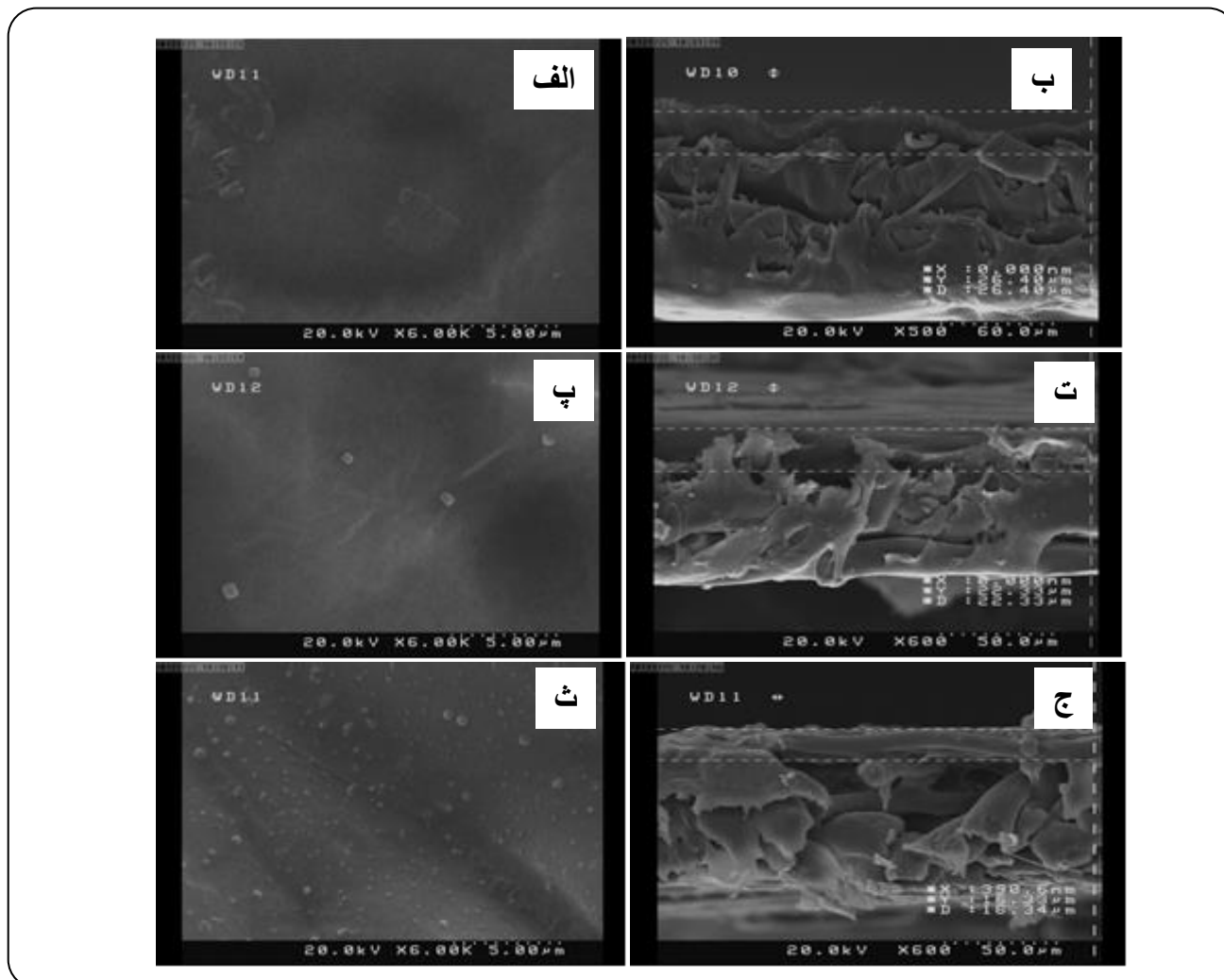
با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس می‌توان میزان آب‌دوستی، آب‌گریزی، اثرهای فوتوکاتالیستی و ویژگی‌های خود تمیز شونده‌ی سطح را بررسی کرد. اندازه‌گیری زاویه تماس تنها با قطره آب (با حجم ۴ میکرولیتر) توسط سامانه‌ای مجهز به یک دوربین CCD با قابلیت عکس‌برداری و فیلم‌برداری از قطره و دارای نرم افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح مورد نظر است.

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز CA که متوسطی از سه آزمایش برای هر نمونه است نشان می‌دهد زاویه تماس قطره‌ی آب بر روی سطح غشای خالص (پلی یورتان) ۸۸ درجه می‌باشد که با افزایش نانوذره‌های سیلیکای فلئوره زاویه تماس قطره‌ی آب با سطح غشا (۹۲ درجه)

بالا رفتن مقاومت گرمایی را می‌توان به برهم‌کنش‌های ایجاد شده بین پلیمر و نانوذره‌ها و تشکیل شبکه‌های پلیمری نسبت داد. با افزودن نانوذره‌های سیلیکای فلئوره و سیلیکای اصلاح نشده به غشا، فضای خالی بین زنجیره‌های پلیمری اشغال شده و این ممانعت فضایی غربالگرهای مولکولی، تحرک آن‌ها را محدود می‌کند و باعث افزایش مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. با توجه به جدول ۱ و نتایج آنالیز DSC، با افزودن نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده، محدوده‌ی پیک تخریب ساختار پلیمر پهن‌تر شده است اما نانوذره‌های سیلیکای فلئوره باعث باریک‌تر (جمع‌تر) شدن پیک تخریب در پلیمر شده است. این نتیجه می‌تواند نشان دهنده‌ی سازگاری بیش‌تر نانوذره‌های سیلیکای فلئوره با PU در غشای نانوکامپوزیت باشد.

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز TGA نشان می‌دهد که با افزودن نانوذره‌های سیلیکا به غشا دمای تخریب زنجیره‌های پلیمر افزایش می‌یابد (شکل ۷).

زنجیره‌های پلیمر در غشا خالص در دمای حدود ۳۰۰ °C شروع به تخریب شدن می‌کنند ولی در غشاهای شامل نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای فلئوره تخریب زنجیره‌های



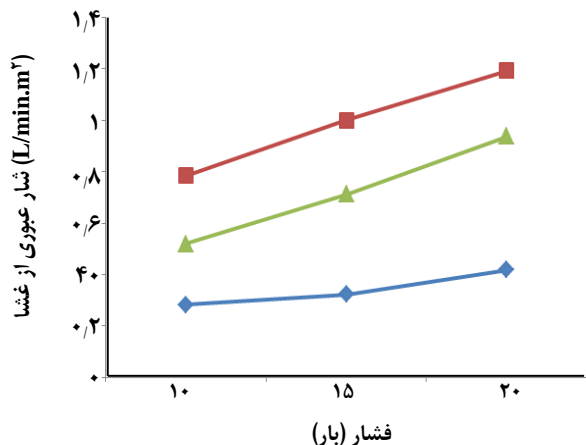
شکل ۸- تصویرهای SEM سطحی و مقطع شکست غشاهای پلی یورتان (PU) (الف) تصویر سطحی PU خالص (ب) تصویر مقطع عرضی PU خالص (پ) تصویر سطحی PU آمیخته با نانوسیلیکای فلوتوره (ت) تصویر مقطع شکست PU آمیخته با نانوسیلیکای فلوتوره (ث) تصویر سطحی PU آمیخته با نانوسیلیکای اصلاح نشده (ج) تصویر مقطع شکست PU آمیخته با نانوسیلیکای اصلاح نشده

نتیجه‌های آنالیز SEM

میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) به منظور به دست آوردن اطلاعات ریخت شناسی غشا به کار گرفته می شود. هدف دیدن اثر افزودن نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای فلوتوره بر ریخت شناسی غشا و بررسی سطح پلیمر و نانوذره‌ها است. آنالیز SEM روش مناسبی برای تحقیق پیرامون پدیده‌های سطحی در غشاهای زمینه آمیخته است. وجود حفره‌های بسیار ریز با اندازه‌های آنگسترومی را نمی توان با SEM دید ولی حفره‌های بزرگ‌تر با SEM قابل تشخیص است. تصویرهای SEM غشاهای پلی‌یورتان (PU) و نانوکامپوزیت‌های گوناگون در شکل ۸ نشان داده شده‌است.

افزایش می‌یابد که این مساله نشان دهنده‌ی این است که غشا نانوکامپوزیت پلی یورتان/سیلیکای فلوتوره نسبت به غشای خالص پلی‌یورتان آب‌گریزتر است. با افزایش نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده (SiO_2) به غشا، زاویه تماس قطره آب با سطح غشا (۸۱ درجه) کمتر می‌شود. که باعث آب‌دوستی غشا نسبت به پلی‌یورتان خالص می‌شود. آب‌دوستی غشا شامل نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده به پیوند هیدروژنی ایجاد شده بین سیلیکا و آب نسبت داده می‌شود. این مسئله باعث می‌شود که غشاهای شامل نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده، شار عبوری^(۱) بیشتری نسبت به غشاهای دارای نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره داشته باشند که در ادامه بحث خواهد شد.

(۱) Permeate



شکل ۹ - نمودار بررسی اثر فشار بر شار عبوری از غشا.

سیلیکای اصلاح نشده) افزایش بیشتری نسبت به نمونه پلی یورتان و همچنین نانوکامپوزیت دارای ذرات سیلیکای فلوتوره داشته است.

برای محاسبه میزان پس‌دهی آمونیاک (AR) توسط غشای ساخته شده از معادله زیر استفاده شد [۲۰ - ۱۸]:

$$AR = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

در این معادله C_f غلظت جزء حل‌شونده (آمونیاک) در محلول ورودی به غشا (پساب) است و C_p غلظت جزء حل‌شونده در شار عبور کرده از غشاء است. با استفاده از این معادله میزان پس‌دهی آمونیاک را در فشارهای گوناگون محاسبه و بررسی می‌شود.

بررسی تأثیر گذشت زمان بر شار عبوری از غشا

با گذشت زمان شار عبوری از هر سه نوع غشا افزایش می‌یابد. شار عبوری از غشای نانوکامپوزیتی آمیخته با ذره‌های سیلیکای فلوتوره افزایش کمتری داشته است ولی در کل شار عبوری از این غشای نانوکامپوزیتی کم‌تر از غشای خالص و نمونه نانوکامپوزیتی آمیخته با نانوذره‌های سیلیکا اصلاح نشده است. ولی میزان جداسازی آن بیشتر می‌باشد که این به علت خصلت آب‌گریزی غشای آمیخته با نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره و همچنین پرکردن فضای بین زنجیره‌های پلیمر در بخش نرم پلی‌یورتان توسط این نانوذرات است. شکل‌های ۱۰ و ۱۱ بیانگر این مسئله می‌باشند.

با توجه به شکل ۱۰ افزایش فشار عملیاتی باعث کاهش میزان جداسازی آمونیاک برای هر سه نوع غشا شده است.

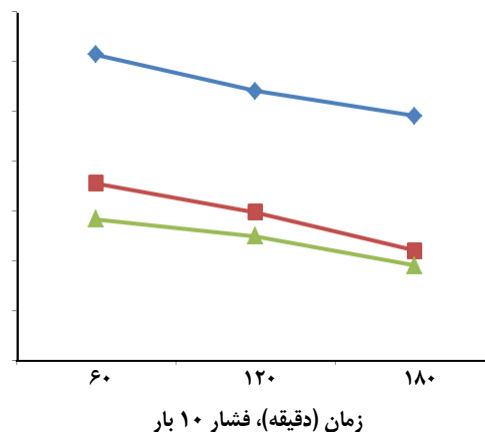
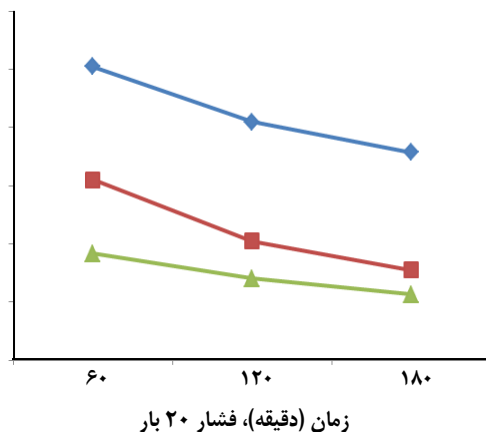
تصویر سطح غشای پلی‌یورتان خالص نشان می‌دهد که در این بزرگنمایی رویه غشا به طور کامل متراکم است و تصویر مقطع شکست از غشای پلی‌یورتان همان‌گونه که انتظار می‌رفت به صورت صاف، بدون نقص و حفره دیده می‌شود. تصویرهای شکل ۸ غشاهای دارای نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره و سیلیکای اصلاح نشده را نشان می‌دهد که همانند غشای خالص، به طور کامل متراکم بوده و هیچگونه حفره‌ای در سطح رویه آن‌ها دیده نمی‌شود. همچنین نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره و سیلیکای اصلاح نشده به صورت کامل یکنواخت در غشاء پخش شده‌اند.

آزمون‌های تراوایی غشا

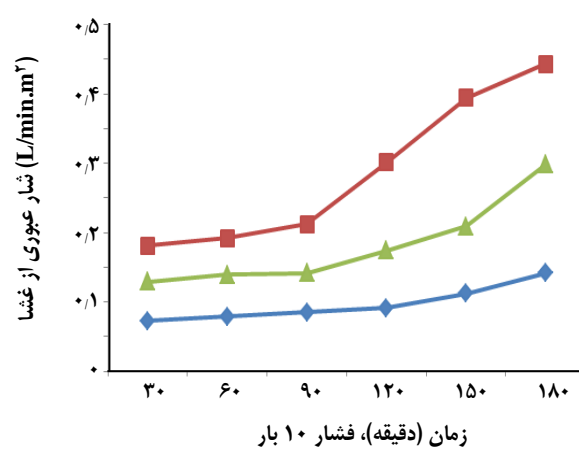
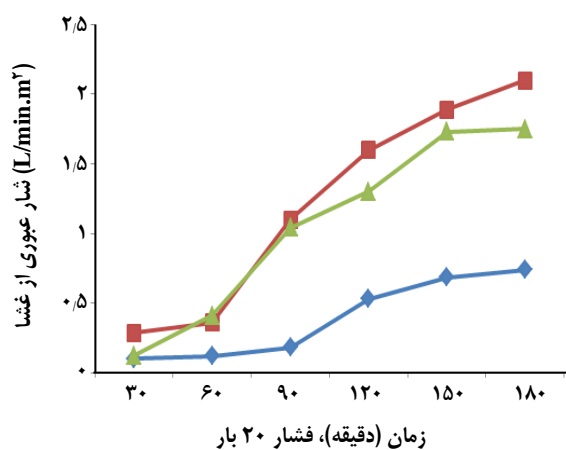
به منظور بررسی میزان تراوایی غشا و جداسازی آمونیاک، غشاهای ساخته شده‌ی پلی‌یورتان خالص، پلی‌یورتان آمیخته با نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده و پلی‌یورتان آمیخته با نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره توسط سامانه اسمز وارون آزمایشگاهی ساخته شده آزمایش شد که شمای کلی این سامانه طراحی شده در شکل ۳ نشان داده شده است. غشاها توسط این سامانه در فشار ۱۰ و ۲۰ بار (bar) در دمای ۲۲ درجه سلسیوس به وسیله پساب تهیه شده از مجتمع پتروشیمی شیراز مورد بررسی قرار گرفت. ضخامت غشاهای ساخته شده حدود ۵۰ میکرومتر و مساحت مؤثر غشاها حدود ۴۰ سانتی‌مترمربع بود.

بررسی اثر فشار بر میزان تراوایی غشا

با توجه به شکل ۹ با افزایش فشار میزان شار عبوری از غشا افزایش می‌یابد. در غشای آمیخته با نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره، شار عبوری افزایش کمتری داشته است که شاید این پدیده به علت آب‌گریزی غشای آمیخته با نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره می‌باشد. همان‌گونه که آزمون CA نشان داد در غشای آمیخته با نانوذره‌های سیلیکا فلوتوره زاویه تماس قطره آب با سطح غشا (۹۲ درجه) نسبت به غشا پلی‌یورتان خالص (۸۸ درجه) و پلی‌یورتان آمیخته با نانوذره‌های سیلیکای اصلاح نشده (۸۱ درجه) افزایش می‌یابد، این افزایش زاویه تماس قطره آب با سطح غشا آمیخته با نانوذره‌های سیلیکای فلوتوره نشان دهنده آب‌گریزتر بودن آن نسبت به پلی‌یورتان خالص است. همچنین کاهش زاویه تماس قطره آب با سطح غشای آمیخته با نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده نشان دهنده آبدوست تر شدن این غشا نسبت به پلی‌یورتان خالص است. بنابراین شار عبوری در این غشا (غشای آمیخته با نانوذره‌های



شکل ۱۰- نمودار میزان جدا سازی با گذشت زمان (الف) در فشار ثابت ۱۰ بار (ب) در فشار ثابت ۲۰ بار.



شکل ۱۱- نمودار میزان شار عبوری با گذشت زمان (الف) در فشار ثابت ۱۰ بار (ب) در فشار ثابت ۲۰ بار.

شکل ۱۱ برای دستیابی به یک جداسازی باکیفیت و میزان شار عبوری قابل پذیرش از دید اقتصادی باید بهینه‌ترین حالت را برای اعمال فشار عملیاتی انتخاب کرد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده بر پایه پلی‌یورتان استری جداسازی آمونیاک در فشار ۱۰ و ۲۰ بار در دمای ۲۲ درجه سلسیوس از پساب مجتمع پتروشیمی شیراز توسط یک سامانه اسمز معکوس انجام شد به طوری که در حضور غشاهای نانوکامپوزیتی دارای سیلیکای فلوئوره، جداسازی در فشار عملیاتی ۱۰ بار با بازدهی ۶۲ درصد انجام شد. با افزایش فشار عملیاتی، شار عبوری از غشاها افزایش یافت ولی میزان بازدهی با فشار عملیاتی رابطه عکس داشت. بررسی زاویه تماس (CA)

علت این پدیده این است که اعمال فشار باعث کاهش شعاع هیدرودینامیکی ملکول‌ها می‌شود در نتیجه ملکول‌های آمونیاک نیز این فرصت را دارند که از غشا عبور کنند و سرانجام میزان جداسازی آمونیاک کاهش می‌یابد. نتیجه‌ها بیانگر از این است که وابستگی شار عبوری از غشای نانوکامپوزیت دارای سیلیکای اصلاح نشده نسبت به فشار از دو غشای دیگر بیشتر است. این پدیده را می‌توان به آب‌دوستی بیشتر این غشا که در بخش "نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز C-A" آورده شده است نسبت داد.

شکل ۱۱ نیز نشان می‌دهد که افزایش فشار عملیاتی باعث افزایش میزان شار عبوری از غشا می‌شود که این پدیده نیز به علت کاهش شعاع هیدرودینامیکی ملکول‌ها است که در یک زمان مشخص میزان بیشتری از ملکول‌ها فرصت عبور از غشا را دارند. با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۱۰ و

نشان داد که افزودن نانوذرات معدنی سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای فلئوئوره به غشای پلیمری باعث افزایش مقاومت و سخت تر شدن زنجیره‌های پلیمری شده و دمای تخریب زنجیره‌های پلیمری را با ۲۱ درجه افزایش به ۳۷۱ درجه سلسیوس افزایش داد.

قطره آب با سطح غشاهای ساخته شده نشان داد که افزودن نانوذره‌های سیلیکای فلئوئوره به غشا باعث آب‌گریزتر شدن آن نسبت به پلی‌پورتان خالص می‌شود. این در حالی است که افزودن نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده به غشا، خاصیت آب‌دوستی آن را نسبت به پلی‌پورتان خالص بالاتر می‌برد و این پدیده باعث افزایش بازدهی جداسازی آمونیاک از آب در غشای نانوکامپوزیت پلی‌پورتان/سیلیکای فلئوئوره گردید. دستگاه گرماسنج‌روشی تفاضلی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۹/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۶

مراجع

- [1] Li Y., Chung T.S., Cao C., Kulprathipanja C., The Effects of Polymer Chain Rigidity on Zeolite Pore Size and Pore Blockage Polyethersulfone (PES)-Zeolite, A Mixed Matrix Membranes, *Journal of Membrane Science*, **260**(1): 45-55 (2005).
- [2] Mulder M., "Basic Principles of Membrane Technology", Second Edition: Kluwer Academic Publication (1996).
- [۳] غلامزاده، م؛ کارگری، ع؛ ذکایی آشتیانی، ف؛ مدلسازی و حل تقریبی جداسازی نیتروژن و متان در یک مدول غشایی پیچشی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۵: ۵۷ تا ۶۹ (۱۳۹۵).
- [4] Wagner J., "Membrane Filtration Handbook", 2nd Edition, Revision 2, Osmonics Publication (2001).
- [5] Minnatha M.A., Unnikrishnanb G., Purushothamana E., Transport studies of Thermoplastic Polyurethane/Natural Rubber (TPU/NR) Blends, *Journal of Membrane Science*, **379**: 361- 369 (2011).
- [6] Patricio P.S.O., de Sales J.A., Silva G.G., Windmoller D., Machado J.C., Effect of Blend Composition on Microstructure, Morphology, and Gas Permeability in PU/PMMA Blends, *Journal of Membrane Science*, **271**: 177-185 (2006).
- [7] Yan L., Hong S., Li M.L., LI Y.S., Application of the Al₂O₃-PVDF Nanocomposite Tubular Ultrafiltration (UF) Membrane for Oily Wastewater Treatment and Its Antifouling Research, *Separation and Purification Technology*, **66**: 347-352 (2009).
- [۸] فلاح‌نژاد، ز؛ باکری، غ؛ رحیم‌نژاد، م؛ تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از غشای نانوساختار الیاف توخالی پلی‌اتر سولفون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۷۳ تا ۸۵ (۱۳۹۴).
- [9] Sukeksi L., Che Hassan, C.R., Nik Sulaiman, N.M., Rashidi H., Davazdah Emami, S., Polyphenols Recovery from Tropical Fruits (Pink Guava) Wastes via Ultra-Filtration Membrane Technology Application by Optimum Solvent Selection, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35**(2):53-63 (2016).
- [10] Lauterbock B., Ortner M., Haider R., Fuchs W., Counteracting Ammonia Inhibition in Anaerobic Digestion by Removal with a Hollow Fiber Membrane Contactor, *Water Research*, **46**: 4861-4869 (2012).

- [11] Hurtado C.F., Cancino-Madariaga B., Ammonia Retention Capacity of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes in a Non-Steady State System, to be use in Recirculation Aquaculture Systems (RAS), *Aquacultural Engineering*, **58**: 29-34 (2014).
- [12] Madhavan K., Reddy B.S.R., Poly (dimethylsiloxane-urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas transport Properties, *Journal of Membrane Science*, **283**: 357-365 (2006).
- [13] Liu L., Chakma A. and Feng X., Propylene Separation from Nitrogen by Poly (ether block amide) Composite Membranes, *Journal of Membrane. Science*, **279**: 645-654 (2006).
- [14] Mousavi M.A., Hassanajili Sh., Rahimpour M.R., Synthesis of Fluorinated Nano-Silica and Its Application in Wettability Alteration Near-Wellbore Region in Gas Condensate Reservoirs, *Applied Surface Science*, **273**: 205-214 (2013).
- [15] Sadeghi M., Semsarzadeh M.A., Barikani M., Ghalei B., The Effect of Urethane and Urea Content on the Gas Permeation Properties of Poly(urethane-urea) Membranes, *Journal of Membrane Science*, **354**: 40-47 (2010).
- [۱۶] سمسارزاده، محمدعلی؛ وکیلی، اسحاق؛ تهیه و شناسایی غشاهای آمیخته‌ای پلی یورتان - پلی دی متیل سیلوکسان / پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی تترا متیل گلیول برای جداسازی گاز، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۴) ۲۶: ۳۳۷ تا ۳۴۸ (۱۳۹۲).
- [17] Hassanajili, Sh., Khademi M.A., Keshavarz P., Mixed Matrix Membranes Based on Polyetherurethane and Polyesterurethane Containing Silica Nanoparticles for Separation of CO₂/CH₄ Gases, *Separation and Purification Technology*, **116**: 1-12 (2013).
- [18] Cancino-Madariaga B., Hurtado, C.P., Ruby-Figueroa R., Effect of Pressure and pH in Ammonium Retention for Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes to be Used in Recirculation Aquaculture Systems (RAS), *Aquacultural Engineering*, **45**: 103-108 (2011).
- [19] Colt J., Water Quality Requirements for Reuse Systems, *Aquacultural Engineering*, **34**: 143-156 (2006).
- [20] Emparanza, J.M., Problems Affecting Nitrification in Commercial RAS with Fixed-Bed Biofilters for Salmonids in Chile, *Aquacultural Engineering*, **41**: 91-96 (2009).